

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—115454

⑬ Int. Cl.³
C 08 L 77/00
// C 08 K 3/04
5/18

識別記号
C A B
C A M

庁内整理番号
6820—4 J

⑭ 公開 昭和57年(1982)7月17日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮ 成形用配合物

707 ホツケシン・セージウエイ
ロード36

⑯ 特 願 昭56—183164

⑰ 出 願 人 イー・アイ・デュボン・デ・ニ

⑱ 出 願 昭56(1981)11月17日

モアス・アンド・カンパニー

優先権主張 ⑲ 1980年11月20日 ⑳ 米国(US)
㉑ 208548

アメリカ合衆国デラウェア州ウ
イルミントン・マーケットスト
リート1007

㉒ 発 明 者 マリオン・グレン・ワゴナー
アメリカ合衆国デラウェア州19

㉓ 代 理 人 弁理士 小田島平吉 外1名

明 細 書

1. (発明の名称)

成形用配合物

2. (特許請求の範囲)

1. 実質的に

(a) フィルム生成可能な分子重をもつ少くとも

1種のポリアミド、

(b) ポリアミドの約1〜10重量%のカーボン・

ブラック、及び

(c) ポリアミドの約0.1〜10重量%のニグロ

シン

から成るポリアミド成形用配合物。

2. ポリアミドが66ナイロンである特許請求の
範囲第1項記載のポリアミド成形用配合物。

3. ポリアミドが6ナイロンである特許請求の範
囲第1項記載のポリアミド成形用配合物。

4. ポリアミドが612ナイロンである特許請求

の範囲第1項記載のポリアミド成形用配合物。

3. (発明の詳細な説明)

本発明はポリアミド成形用樹脂、特にカーボン
ブラックを含むポリアミド成形用樹脂に関する。

カーボン・ブラックはプラスチック成形用樹
脂に加え、それから成形された製品の耐候性を改
善することができる。カーボン・ブラックは紫外
線を防熱又は吸収する作用をする。しかしカーボ
ン・ブラックをポリアミド成形用樹脂に加えるこ
とにより衝撃強さ及び伸びは悪影響を受けるので、
ポリアミド/カーボン・ブラックの配合物を処理
してこれらの性質の劣化を克服することが望まし
い。

本発明によれば、ポリアミド成形用樹脂の配合
物の中にカーボン・ブラックと共にニグロシンを
用いると、得られる成形用配合物から、カーボン
・ブラック及びポリアミドのみから成る樹脂より

も衝撃強さが良好で伸びの大きい成形品をつくることができる。

さらに詳述には本発明の成形用配合物は

- (a) フィルム生成可能な分子量をもつ少くとも1種のポリアミド、
- (b) ポリアミドの約1～10重量%のカーボン・ブラック、
- (c) ポリアミドの約0.1～10重量%のニグロシン

から実質的に成っている。

本発明で使用されるポリアミドは当業界において公知である。これらのポリアミドはフィルム生成可能な分子量を有している。即ち数平均分子量が5000以上である。ポリアミド樹脂は炭素数4～12の飽和有機ジカルボン酸と炭素数2～13の有機ジアミンとを等モル量縮合させてつくることができる。この場合必要に応じポリアミド

— 3 —

及びポリヘキサメチレンドデカノアミド(612ナイロン)、ポリビス-(4-アミノシクロヘキシル)メタノデカノアミド、又はラクタムの開環によりつくられるポリアミド、即ちポリカプロラクタム(6ナイロン)、ポリラウリン酸ラクタム、又はポリ-11-アミノウンデカノン酸が含まれる。使用するアミン又は酸を少くとも2種組合せてつくられたポリアミドを使用し、上述の混合物、例えばアジピン酸、及びイソフタル酸とヘキサメチレンジアミンからつくられた混合物をつくることもできる。ポリアミドの配合物、例えば66ナイロンと6ナイロンとの混合物も含まれる。本発明で用いられる縮合ポリアミドは好ましくはポリヘキサメチレンアジバミド(66ナイロン)、又はポリヘキサメチレンアジバミド(66ナイロン)とポリカプロラクタム(6ナイロン)との配合物である。

カーボン・ブラックはポリアミドの約1～10、

中においてアミン末端基がカルボキシル末端基よりも過剰に存在するようにジアミンを使用することができる。逆にカルボキシル末端基が過剰に存在するようにジカルボン酸を使用することもできる。同様にこれらのポリアミドは該アミン及び該酸のアミン生成及び酸生成誘導体、例えばエステル、酸塩化物、アミン塩等からつくることができる。ポリアミドをつくるのに用いられる代表的なジカルボン酸の中にはアジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、セバチン酸及びドデカノ^ニ酸が含まれ、代表的なジアミンの中にはヘキサメチレンジアミン及びオクタメチレンジアミンが含まれる。さらにポリアミドはラクタムの自己縮合からつくることができる。ポリアミドの例としてはポリヘキサメチレンアジバミド(66ナイロン)、ポリヘキサメチレンセラアミド(69ナイロン)、ポリヘキサメチレンセバカミド(610ナイロン)、

— 4 —

好ましくは1～3重量%の量で存在することができる。ニグロシンはポリアミドの約0.1～10、好ましくは0.5～2重量%の量で存在することができる。ニグロシンはまたアニリン・ブラックとして知られている。これはアニリンを酸化して得られる。

カーボン・ブラック及びニグロシンは微粉末の形で使用することが好ましい。これらの物質はポリアミド又は前述の群のポリアミドの少量と予備混合することができる。予備混合すると最終ポリアミド中にニグロシンを分散させる助けとなる。

カーボンブラック及びニグロシンは任意の市販品の形で、ポリアミドとの混合を押出機で熔融配合法で行なう時に用いることができる。配合した材料を通常押出時において切断しペレットにする。

上述の配合物から成形された成形品の伸び及び衝撃強さが改善されているため、これらの配合物

は、戸外用のケーブル・タイヤのような可撓性及び強度が望まれる用途に有用である。

下記実施例において引張強さ及び伸びの測定はASTM D638-77a法で行なつたが、試料を50%相対湿度でコンディショニングせず、窒素下において23℃で24時間コンディショニングした後成形品として乾燥したまま(DAM)試験した。

曲げモジュラスはASTM D790-71記載の方法により測定したが、5個ではなく3個の試料を試験し、コンディショニングは24時間23℃において窒素下で成形品として乾燥状態で(DAM)実施した。

ノッチ付きアイゾット衝撃値はASTM D256-73の方法で測定した。試料は窒素下において23℃で24時間コンディショニングした後成形品として乾燥したまま(DAM)試験した。

- 7 -

形した。上述の試験に必要な試験棒はポリアミド・マトリックスの融点より5~10℃高い溶融温度において6オンスの射出成形機で成形した。成形型の温度は速い射出成形では約90℃で、20秒/20秒ラム前進速度/保持サイクルの条件を用いた。

対照例1及び実施例1

前述の66ナイロン/カーボンブラックの配合物を前述の方法で押出し成形し、対照例1の製品をつくつた。試験データを下記第1表に示す。

前述の66ナイロン/カーボン・ブラック配合物を、97.5%の66ナイロン/カーボン・ブラック混合物及び2.5%のニグロシン材料の割合でニグロシン材料と配合する。得られた配合物を押出して実施例1の生成物をつくり、成形し、前述の方法で試験した。結果を第1表に示す。

対照例1と比較すると、実施例1の配合物は伸

- 9 -

下記実施例記載の成形用配合物はポリアミドの重量に関し2%のカーボン・ブラックを含む数平均分子重5000以上の66ナイロン(ポリヘキサメチレンアジバミド)とニグロシン材料の予備混合物とを配合するか、又はナイロンをカーボン・ブラックの予備混合物及びニグロシン材料の予備混合物と配合することによりつくられる。ニグロシン材料は30%のニグロシンと70%の66ナイロンから成っている。次にこの混合物をポリアミドの熔融点より5°~100℃高く、好ましくは320℃又はそれより低い温度でウエルナー(Werner)及びフライダラー(Pfleiderer)の押出機(28mm ZSK二重スクリー)を通し、ラインに組込んだ急冷タンク及びストランド・カッターと組合わせて押出しすることにより熔融配合し、混合物の切断ペレットをつくる。次にこのペレットを一晩80℃において真空乾燥した後成

- 8 -

びが4倍以上に増加し、ノッチ付アイゾット衝撃値は33%増加した。ノッチ付アイゾット衝撃値は衝撃耐性の目安となる。

対照例2及び実施例2

66ナイロンを6ナイロン中に20%のカーボンブラックを含む濃縮物と配合する。この配合物は90%の66ナイロンと10%の濃縮物を含んでいる。この配合物を押出し、ペレット化し、次いで成形して上述のように試験し、対照例2の生成物をつくつた。結果を第1表に示す。

66ナイロン、対照例2のカーボンブラック濃縮物、及び実施例1のニグロシン材料の配合物を87.5%/10%/2.5%の割合でつくつた。この配合物を押出し、ペレット化し、成形し、前述の如く試験した。結果を第1表に示す。対照例2に比べ伸び及びノッチ付アイゾット衝撃値が改善されていることがわかる。

- 10 -

実施例 3、4、5 A、5 B、5 C 及び対照例 3、

4、5

66 ナイロン、カーボン・ブラック濃縮物及びニグロシン材料から成る第 1 表に示した配合物を実施例 2 と同様につくり、押出し、ペレット化し、成形して試験した。結果を第 1 表に示す。

対照例 6 及び実施例 6

対照例 6 に対し第 1 表に示した成分及び量を用い、対照例 2 と同様にして 6 ナイロンとカーボンブラックとの配合物をつくつた。次にこれを押出し、成形し、試験し、その結果を対照例 6 として第 1 表に示す。

6 ナイロン、カーボンブラック及びニグロシンの配合物を実施例 6 に対し第 1 表に示した成分と量を用い実施例 2 と同様にしてつくり、これを押出し、成形し、試験し、実施例 6 に対し第 1 表に結果を示す。

対照例 7 及び実施例 7

対照例 7 に対し第 1 表に示した成分及び量を用い、対照例 2 と同様にして 612 ナイロンとカーボンブラックとの配合物をつくつた。次にこれを押出し、成形し、試験し、その結果を対照例 7 として第 1 表に示す。

612 ナイロン、カーボンブラック及びニグロシンの配合物を実施例 7 に対し第 1 表に示した成分と量を用い実施例 2 と同様にしてつくり、これを押出し、成形し、試験し、実施例 7 に対し第 1 表に結果を示す。

— 1 1 —

— 1 2 —

第 1 表

実 験	ナイロン 基質樹脂	カーボンブラック 濃 度	ニグロシン 濃 度	引張強さ	伸び (%) 平均値 範 囲	曲げモジュラス	ノッチ付アイゾッド値 フィート・ポンド/インチ
対照例 1	66 ナイロン	2.0 原料のまま	0.0	12,900	4 40-45	446,000	0.6
実施例 1	66 ナイロン	2.0 原料のまま	0.7 ³	12,600	17 4-26	455,000	0.8
対照例 2	66 ナイロン	2.0 ¹	0.0	13,100	28 25-34	446,000	0.6
実施例 2	66 ナイロン	2.0 ¹	0.7 ³	12,200	56 45-66	442,000	0.8
対照例 3	66 ナイロン	2.0 ¹	0.0	12,800	38 35-41	444,000	0.6
実施例 3	66 ナイロン	2.0 ¹	0.7 ³	12,400	38 31-46	437,000	0.9
対照例 4	66 ナイロン	2.0 ²	0.0	12,900	26 21-30	455,000	0.6
実施例 4	66 ナイロン	2.0 ²	0.7 ³	12,500	34 25-37	460,000	0.8
対照例 5	66 ナイロン	2.0 ¹	0.0	12,950	17 16-22	463,000	0.8
実施例 5 A	66 ナイロン	2.0 ¹	0.10	12,220	27 16-32	456,000	1.0
実施例 5 B	66 ナイロン	2.0 ¹	0.40 ³	12,240	24 21-31	447,000	1.0
実施例 5 C	66 ナイロン	2.0 ¹	1.20 ³	12,190	27 23-32	451,000	0.9
対照例 6	6 ナイロン	2.0 ¹	0.0	12,300	48 38-52	440,000	0.8
実施例 6	6 ナイロン	2.0 ¹	0.7 ³	11,800	72 64-95	415,000	1.3
対照例 7	612 ナイロン	2.0 ¹	0.0	10,400	38 34-43	386,000	0.8
実施例 7	612 ナイロン	2.0 ¹	0.7 ³	9,950	51 48-53	367,000	0.8

¹ 6 ナイロン中カーボンブラック 20%

² 66 ナイロン中カーボンブラック 22%

³ 70% 66 ナイロン中カーボンブラック 30%